

金属工芸用純銅鑄造材および圧延材の硬さにおよぼす 溶存酸素の影響^{注)}

横 田 勝*・田 村 尚 子**

(平成10年5月12日受理)

要 旨

金属工芸の方面で銅地金として用いられているタフピッチ銅を溶解し、脱酸材および方法を変えて調整した試料の酸素含有率と硬さの関係について検討した。得られた結果は次のとおりである。

炭素系の脱酸材とその処理方法は、生松による攪拌処理が最も効果的であり、酸素含有率は約0.01 mass%と非常に低く、硬さも最も低くなった。同じ炭素成分でも黒鉛は化学的に安定なため脱酸効果は小さく、むしろ攪拌効果によって大気中からの酸素の溶解を増大させ、銅中の酸素含有率は非常に高い値を示した。

リン系脱酸材としてリン化銅(I)を使用した場合には、酸素含有率が最も低くなったが、硬さは比較的に高い値となった。脱酸材として炭素系よりもリン系を用いた方が脱酸効果が大きいのは熱力学的にも裏付けされる。

キーワード

金属工芸, 純銅鑄造材, 純銅圧延材, 脱酸材, 溶存酸素, 硬さ, 彫金, 鋳

I. 緒 言

銅および銅合金を溶解する際に留意すべき重要な点の一つは大気中からの酸素の溶解にあると思われる。地金に酸素が固溶したり酸化物として介在すると硬さに大きく影響し、その結果、地金の圧延、彫金における「彫り」、表面着色ならびに鑄造品の表面仕上げにおける鍍がけなどの工程に大きな影響をおよぼす。

従来、金属工芸の世界では銅や銅合金を溶解する際に大気中から溶解侵入する酸素を少なくする目的で、脱酸材として経験的に縄や藁屑、生松、炭粉などが使われたり、酸化防止のためにフラックスとしてホウ砂などが用

いられており、先人の試行錯誤的な努力による技法が現在でも採用されている。中には食べ残しの鮭の頭を溶解時に投入したとの言い伝えもあるが⁽¹⁾、鮭の頭の成分がリン、カルシウム、活性な無定形炭素など脱酸効果の大きい成分を含むことを考えると決してお呪いのではなく、化学的根拠に基づくものであり、先人が如何に多大の試行錯誤的努力を払ったかが窺われる。

このような背景を元に、本研究では金属工芸の立場から、大気中における純銅の溶解を取り上げ、5種類の脱酸処理材を変えたものにつき、銅中の含有酸素量を分析すると共に、これら金属素材の硬さを測定し、圧延性およ

*産業工芸学科 **専攻科学生 現在：東京芸術大学大学院美術研究科学生

注) 本稿は共著者の一人、田村尚子が本学の専攻科産業造形専攻に組み込まれている授業科目「造形材料実験(Ⅱ)(金属)」において得られた実験データをもとにまとめたものである。

び「彫り」易さ等におよぼす硬さの影響について検討した。

II. 試料ならびに実験方法

II-1 実験素材, 脱酸法ならびに溶解法

本実験に用いた純銅素材は直径30mm, 純度99.96mass%のタフピッチ銅棒であり, これから1種類の試料につき100gを切り出して溶解した。

純銅の溶解はガスバーナー式のKK宮崎工務店製, 小型金属溶解炉, MS-3を使用し, 約1250℃まで加熱溶解後, 種々の脱酸材を添加・攪拌してから直ちに金型に鑄造した。脱酸材の種類と処理方法は, (1)生松棒で攪拌(これによって得られた試料をAとする, 以下同じ), (2)フラックスとして使用されるハウ砂を地金に対して3mass%添加し, 耐熱性黒鉛棒で攪拌(B), (3)薬屑を添加し, 耐熱性黒鉛棒で攪拌(C), (4)耐熱性黒鉛棒で攪拌(D), (5)リン化銅(I) (Cu_3P)を地金に対して3.6mass%添加し, 耐熱性黒鉛棒で攪拌(E)とした。なお, 比較用試料として(6)脱酸未処理のタフピッチ銅の溶解試料(F)も作製した。

II-2 表面性状観察

種々の脱酸処理を施した鑄造のままの試料, 圧延試料ならびにその焼鈍試料の表面性状観察を行った。観察に用いた機器はKKキヤノン製のPower Shot 600デジタルカメラであり, コンピュータ処理により表面性状の観察と印刷を行った。また, 地金の彫り易さを評価するための鑿の先端部および彫りによる溝の表面観察にはKKキーエンス製のマイクロスコープ, VH-6300を用い, 同様にコンピュータ処理によって表面の状態観察を行った。

II-3 硬さ測定

純銅について, 鑄造のままの試料およびそ

の圧延・焼鈍材について硬さ測定を行った。ただし, 鑄造のままの試料表面は硬度測定に際して支障を来す程度の凹凸が認められたので, 全ての鑄造材表面をフライス盤で研削した。この表面加工による加工硬化の影響を無くすために, 700℃で30分間アルゴンガス中で焼鈍を行った。用いた硬度計はKK明石製作所製のビッカース硬度計, ARK-F 1000であり, 測定条件は鋼球1/8インチ, 荷重60kgfのHスケールである。

II-4 圧 延

用いた圧延機はKK大東製作所製, DBR-70Aであり, 純銅の圧延率は約40%の一種類とし, 冷間圧延を行った。

II-5 焼 鈍

圧延材料の加工による硬化と焼鈍後の軟化の程度を調べるために, 焼鈍を行った。その条件は温度約800℃, 時間40分であり, 雰囲気は金属工芸の実際作業に則して炭素粉末中に埋没させる状態にし, この間の酸化を防止するように努めた。

II-6 酸素分析

純銅中の酸素分析には赤外線吸収方式のLECO社製, 酸素窒素同時分析装置TC-436型を使用した。この分析では試料を約10mg精秤して分析に供した。各試料とも3回分析を行い, その平均値を最終分析値とした。

II-7 鑿による「彫り」易さの評価

鑿による彫り易さを定量的に評価する方法は見当たらなかったため, 彫金の方面で使用されている代表的な鑿である, 毛彫り鑿, 丸毛彫り鑿および片切り鑿を用いて実際に試料を彫ってその「彫り」易さを評価するとともに, 鑿の彫りによる溝表面の状態を前記のマイクロスコープで観察した。

Ⅲ．実験結果

Ⅲ-1 純銅金型鑄造材の形状観察

実験方法の項で述べた脱酸条件に従って得られた純銅の金型鑄造による試料形状をPhoto.1に示す。(a)は純銅鑄造材の立像写真

を、(b)はその側面写真を示す。また、(a)および(b)の両写真とも、実験方法で述べた脱酸処理方法がA～Fに対応する試料を左からならべて示してある。これらの試料は全て硫酸水溶液で酸洗いをした後の状態のため、いずれの試料も美しい銅色を呈しているが、酸洗い前の表面状態は生松による脱酸試料(A)

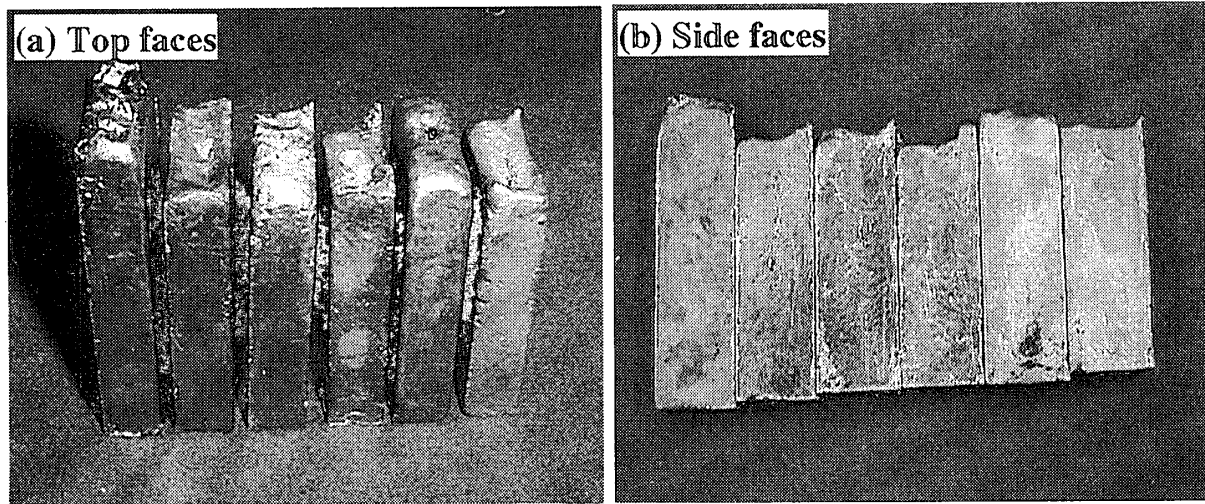


Photo.1 Appearances of the as casted pure copper ingots after various deoxidization treatments, (a) : top faces, (b) : side faces.

Cu-O standard samples	O mass% in standard sample (mass%)	Analyzed O content (mass%)
A	0.0008	0.0006
B	0.0540	0.0600
C	0.1100	0.1148

Table 1 Known and analyzed oxygen contents in the copper-oxygen standard alloys.

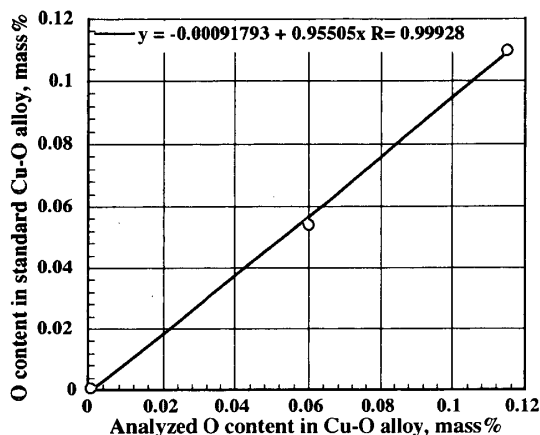


Fig.1 Relation between analyzed and standard oxygen contents in copper-oxygen alloys.

とリン化銅(I)添加脱酸試料(E)だけが表面の汚れはなく非常に美しくあった。

Ⅲ-2 酸素分析

純銅の溶解と金型鑄造に際して、Ⅱ-1 実験素材、脱酸法ならびに溶解法で述べた各種脱酸方法に従って得られた試料の酸素分析を行った。先ずこれらの、より正確な値を得るために分析に用いた装置の補正係数を求める必要がある。そのために、酸素濃度が既知の標準銅-酸素合金の酸素分析を行った。その結果をTable 1およびFig.1に示す。酸素の標準値(y)と分析値(x)の間には $y = -0.00091793 + 0.95505x$ の関係があり、この関係から実験値を分析値として補正した。

各種脱酸法によって得られた試料ならびに原材料としてのタフピッチ銅の分析値をまとめてTable 2に示す。ここで最も脱酸効果の大きな処理法はリン化銅(I)を添加し、黒鉛

Samples	Deoxidizer or deoxidizing method.	Oxygen content (mass%)
A	Stirring with raw pine rod	0.0098 ± 0.0018
B	Addition of flux and stirring with graphite rod	0.0324 ± 0.0012
C	Addition of wastestraw and stirring with graphite rod	0.1711 ± 0.0041
D	Stirring with graphite rod	0.5344 ± 0.0034
E	Addition of Cu_3P and stirring with graphite rod	0.0075 ± 0.0017
F	non	0.2173 ± 0.0126
G	As received tough pitch copper	0.0165 ± 0.0031

Table 2 Oxygen contents in the copper, after deoxidization treatment with various method.

棒で攪拌処理を施した試料(E)であり、続いて生松棒による攪拌(A)、ホウ砂添加と黒鉛棒による攪拌(B)、藁屑添加と黒鉛棒による攪拌(C)、脱酸処理なし(F)の順に酸素含有率は増大し、最も酸素含有率が多いのは黒鉛棒による攪拌のみの試料(D)であった。

Ⅲ-3 各種脱酸法による純銅鑄造材の硬さ

各種脱酸法による純銅鑄造材の硬さを測定するに当たり、1種類の試料片につき平均20点を測定し、その平均値を求めた。得られた結果をまとめてTable 3に示す。硬さは試料(A)、試料(B)、試料(E)、試料(C)、試料(F)の順に高くなり、最も硬さが高いのは試

Samples	Deoxidizer or deoxidizing method.	Rockwell hardness number (H scale)
A	Stirring with raw pine rod	62.1
B	Addition of flux and stirring with graphite rod	74.7
C	Addition of wastestraw and stirring with graphite rod	81.0
D	Stirring with graphite rod	95.2
E	Addition of Cu_3P and stirring with graphite rod	76.3
F	non	87.6

Table 3 Rockwell hardness numbers (H scale) of the casted pure copper plates after various deoxidization treatments.

料(D)の順となった。

Ⅲ-4 各種脱酸法による純銅鑄造・圧延材の焼鈍による硬さ変化

各種脱酸法による純銅鑄造・圧延材の焼鈍後の硬さを測定するに当たり、上と同様に1種類の試料片につき平均20点を測定し、その平均値を求めた。得られた結果をまとめてTable 4に示す。各種脱酸法が異なる試料の硬さは試料CとEが入れ替わっている以外はⅢ-3で述べた結果とほとんど同じくA, B, C, E, F, Dの順に高くなる。ただし、脱酸処理がいずれの試料ともⅢ-3で述べた圧延材の硬さよりも焼鈍効果によってかなり硬さは低下する。

Samples	Deoxidizer or deoxidizing method.	Rockwell hardness number (H scale)
A	Stirring with raw pine rod	53.7
B	Addition of Flux and stirring with graphite rod	61.8
C	Addition of wastestraw and stirring with graphite rod	69.4
D	Stirring with graphite rod	93.6
E	Addition of Cu_3P and stirring with graphite rod	69.4
F	non	75.8

Table 4 Rockwell hardness numbers (H scale) of the roll worked and the annealed pure copper plates after the various deoxidization treatments.

Ⅲ-5 純銅圧延材の焼鈍前後における形状観察

以上のように、脱酸材や方法により試料の酸素分析値や硬さが大きく変化する結果を得た。金属工芸の方面ではこのような溶解と圧延によって金属の板材を作製するので試料中の酸素分析値や硬さの相違によって圧延時にひび割れなどの欠陥が生ずる場合がある。本実験では圧延率を一定の40%とした場合に得られた圧延材ならびにこれらを800℃で40分間

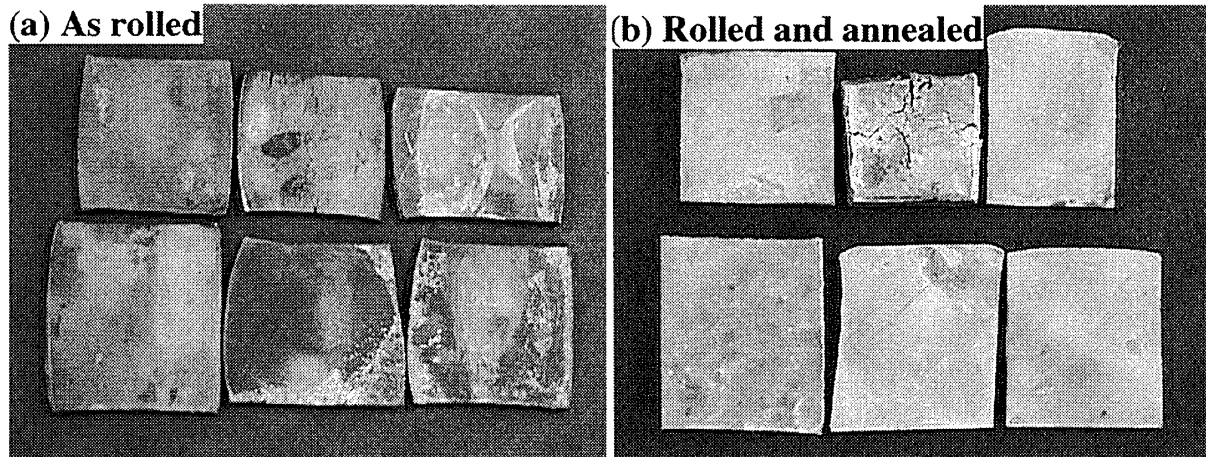


Photo.2 Appearances of the as rolled (a) and the annealed (b) pure copper plates with various deoxidization treatments.

焼鈍した試料の形状観察を行い、その結果をそれぞれPhoto.2(a)および(b)に示す。ここで、両写真とも上の列、左から右へ脱酸処理をF, D, A, 下例左から右へB, E, Cと変えた場合の試料形状を示す。

Photo.2(a)で明らかなように、40%の圧延によって黒鉛棒で攪拌した試料(D)だけに大きな亀裂が現れており、それ以外の試料ではこの程度の圧延では欠陥が生じないことが分かる。またPhoto.2(b)においてもD試料のみが焼鈍によって亀裂がさらに大きくなっており、さらに過剰に含有する酸素が焼鈍中にガスとなって試料表面を膨張させ、亀裂とは異なった表面欠陥¹⁾が新たに発生しているのが観察される。

Ⅲ-6 脱酸法が異なる純銅鑄造・圧延材の「彫り」易さの評価

本実験で得た、酸素含有率と硬さが種々異なる純銅の鑄造・圧延材の彫り易さの評価を行った。ただし、これを定量評価する手段が見当たらなかったので実際に鑿を使った際の感じ方を記録した。ここで用いた鑿は彫金の方面で代表的な毛彫り、丸毛彫りおよび片切り鑿の3種類を採用した。

これら3種類の鑿の刃先部分を参考までに拡大してPhoto.3に示す。写真の左から毛彫

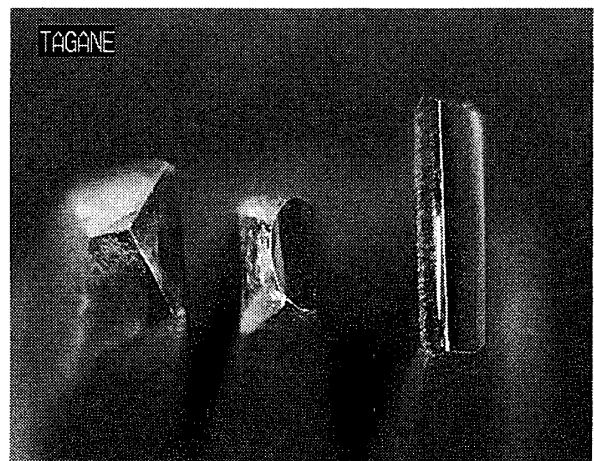


Photo.3 Appearances of the tips of cold chisels, hair, round-hair and one side chisel from the left side.

り鑿、丸毛彫り鑿、片切り鑿それぞれの刃先を示す。

これらの代表的な鑿を使って酸素含有率または硬さが異なる純銅圧延・焼鈍材を彫り、その場合の表面性状と彫り易さを比較した。ここでは酸素含有率が高く、また硬さが高い試料(F)と酸素含有率が低く、また硬さが小さい試料(A)を取り上げて比較した。Photo.4は3種類の鑿で彫った表面の拡大写真である。(a)~(c)は試料(F)、(d)~(f)は試料(A)であり、試料(F)および(A)ともに左から毛彫り、丸毛彫りおよび片切り鑿で彫った溝の表面写真である。これらの写真観察ならびに

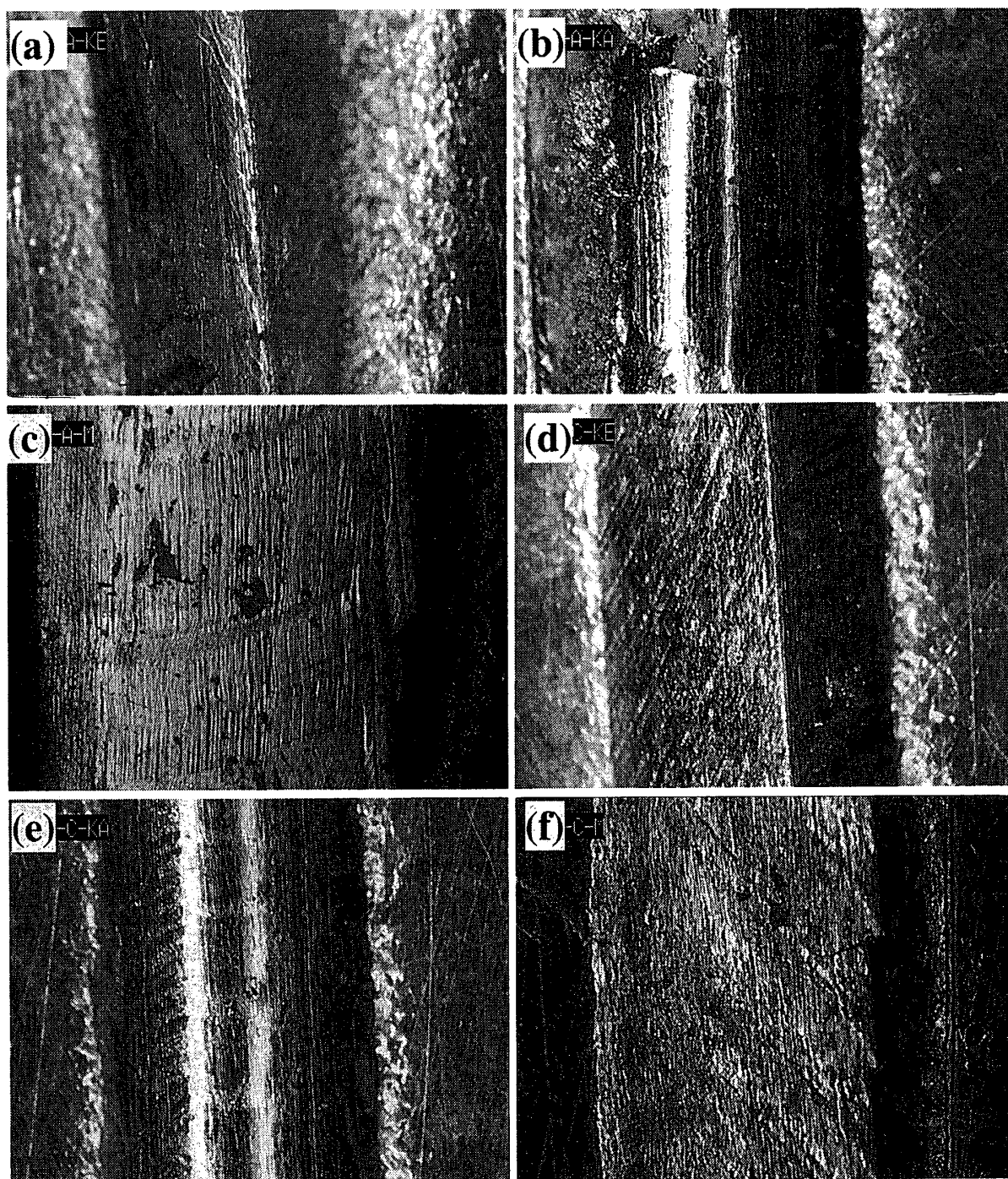


Photo.4 Photographs of the carved surfaces of the pure copper, (a)~(c) : non deoxidized pure copper, (d)~(f) : deoxidized pure copper by raw pine rod, (a) and (d) : hair carved, (b) and (e) : round-hair carved, (c) and (f) : one side carved grooves, respectively.

実際に彫った際の感触結果をまとめてTable.5に示す。

IV. 考 察

先ず, Table 2に示したように, 各種脱酸法による試料中の酸素分析値はそれぞれに低い

ものまた高いものと千差万別である。ここで、酸素は銅の中でどのような形で存在するかを予測すると、まず第1に α -Cu中に固溶体として合金化する場合、第2に酸化銅(I) (Cu_2O)などの酸化物として、いわゆる介在物として存在することが考えられる。これを検討するために銅-酸素2元系状態図をFig.2²⁾および

Samples	Method of deoxidization	Cold chisels	Surface observation	Facility of chiseling
C	Not deoxidized	hair carved	Cracks were observed along chiseling direction	To feel: 1. hard. 2. to scratch metals. 3. thin films peeling off.
		Round-hair carved	Rubbed surface with chisel	
		One side carved	The head of chisel was glided.	
A	Stirring with raw pine rod	Hair carved	Smooth and sharp.	To feel: 1. soft. 2. the head of chisel bitea into the metal. 3. the chips of chiseling is long and smooth.
		Round-hair carved	Smooth and rubbed.	
		One side carved	Cut with sharp blade.	

Table 5 Results of the surface observation and the facility of chiseling for the samples C and A with various deoxidization treatment.

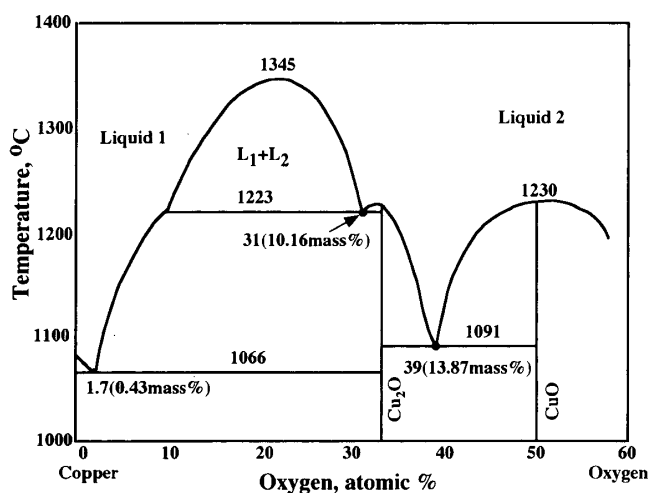


Fig.2 Copper-oxygen equilibrium phase diagram²⁾.

Fig.3^{4,7-11)}に示す。

Fig.2から明らかなように純銅と共役するのは酸化銅(I)であり、酸素が0.43mass%で共晶組成を示す。またこの共晶温度は1066°Cであり、純銅と酸化銅(I) (Cu_2O) との共存で酸素含有量が増加すると純銅の融点である1083°Cより低い温度で融体出現することになる。また図から明らかなように、一見して純銅中には酸素が固溶しないかに見える。この点を明らかにするために銅-酸素2元系平衡状態図の銅側を拡大したのがFig.3である。図で示されるように、銅に固溶する酸素量は研究者³⁻¹¹⁾によって大きく異なるが、いずれにしても銅中への酸素固溶量は僅少である。これらいずれの結果が信頼できるか判断を下すの

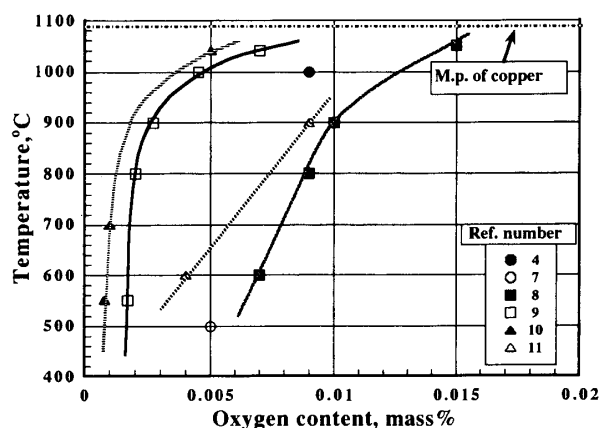


Fig.3 Solid solubility of the oxygen in the solid copper after the various references^{4,7-11)}.

は困難であるが、ただ文献(9)と(10)による結果が接近しており、また温度に対する銅中への酸素の固溶限を示す曲線が同じ傾向にあることを考慮すると、これら文献(9)および(10)の結果が信頼できるものと判断される。したがって、これらの文献値から各温度での銅中への酸素の固溶限を読み取ると、1000°C付近で約0.005mass%O、室温付近で約0.001mass%Oと判断される。

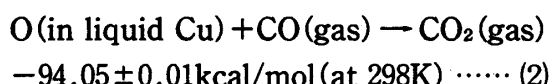
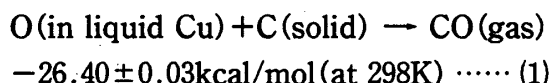
ところで、Table 2で示したように、各種脱酸処理を施した試料のうち、酸素量が最も高い試料では酸素分析値が0.5mass%以上にも及び、 α -Cu中の酸素固溶限をはるかに越える値となっている。これはFig.2およびFig.3に示した銅-酸素2元系平衡状態図からも予想されるように、銅中に酸素が酸化銅(I)として

介在物の形で存在しているものと予想される。すなわち溶解銅中には酸素が大量に溶解するので、この間における脱酸が十分であるのかどうかによって液体銅の凝固の際に酸素ガスの排出が起こり、外部に脱出できなかった酸素は銅と酸化物を形成し介在物として残存するものと考えられる。

本実験では脱酸材として炭素成分およびリン成分を取り上げたのであるが、これらの脱酸効果についてそれぞれ次に検討する。

IV-1 炭素系脱酸材の脱酸効果

先ず炭素成分についてその脱酸効果を検討するにあたり、次の反応式



で明らかなように、液体銅中の酸素原子と固体の炭素またはその原子が直接化合し、一酸化炭素 (CO) ガスとなる場合にその生成エンタルピー値は $-26.40 \text{ kcal/mol}^{12)}$ である。一方、液体銅中の酸素原子と一酸化炭素ガスが反応して二酸化炭素 (CO₂) ガスに変化する際の生成エンタルピー値は(2)式に示したように $-94.05 \text{ kcal/mol}^{12)}$ と非常に大きな値を示す。これらの反応式から判断されるように、液体銅中の脱酸効果を高めるためには主として(1)

液体銅中の酸素と炭素が直接接触する頻度を高める、(2)活性な炭素を供給する、ことが重要であると判断される。これら2つの条件を満たす材料が脱酸材として適当ということになる。銅製錬の分野において、液体銅に松などの生木を挿入し脱酸する工程はポーリングといわれ、現在でも行われている¹³⁾。しかしながら、Table 2から明らかなように炭素を脱酸材の目的で使用した、生松棒による攪拌した試料(A)を除いて、藁屑添加と黒鉛棒攪拌による試料(C)、黒鉛棒による攪拌試料(D)のうち、試料(C)の酸素分析値は0.1711 mass%と脱酸未処理試料(F)の酸素分析値0.2174 mass%よりも減少しているが、試料(D)では酸素量が0.5344 mass%と異常に高い値を示した。

脱酸材として炭素成分を選択したにも関わらず、特に試料(A)と試料(D)の酸素分析値に大きな差異が認められたのでその原因を明らかにする目的で黒鉛棒と生松の炭化棒材の表面観察を行った。その結果をPhoto.5に示す。(a)は黒鉛棒の表面、(b)は生松棒が炭化した表面を示す。これらの表面写真から明らかなように(a)では表面が緻密かつ平坦であるのに対して、(b)では微細孔が無数に形成され、かつ写真面の大きさに相当する寸法の凹凸が棒材の表面に多数形成されている。また工業的に製造される黒鉛棒は化学反応性、

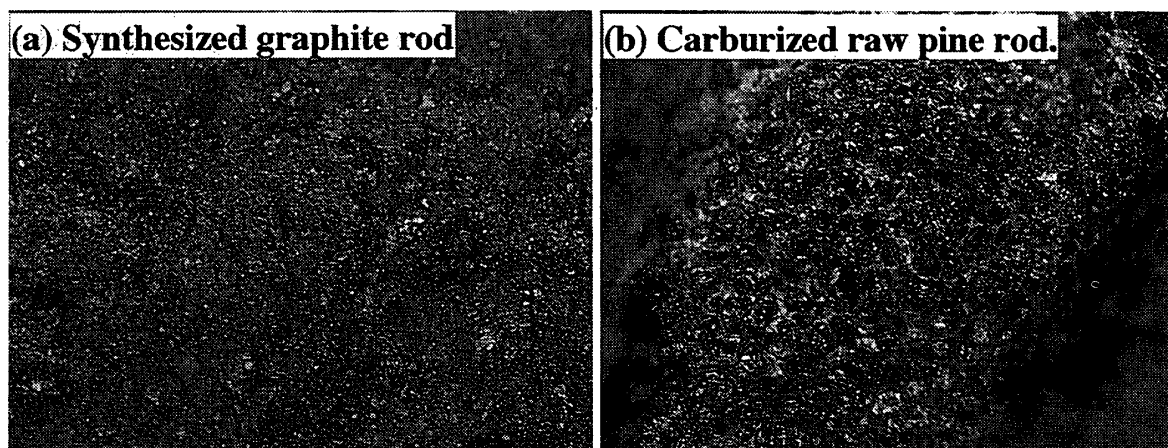


Photo 5 Surface appearances of the synthesized graphite rod (a) and the carburized raw pine rod (b).

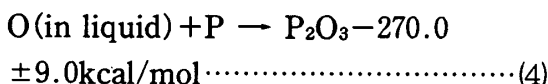
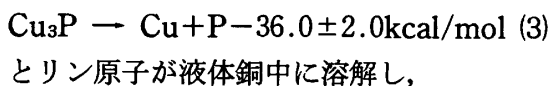
耐熱性および機械的強度を高めるために高密度にしてあるので¹⁴⁾、本実験での脱酸効果は期待できず、溶解した銅を黒鉛棒により攪拌する際に、むしろ大気中の酸素を溶解させる逆の効果が現れたものと考えられる。

一方、脱酸処理法として生松棒で攪拌した場合には、生松が無定形の活性炭素に変化するとともに、その表面積は大きく、さらにここで得られた炭化棒は柔らかく脆いので、攪拌によって無定形の炭が粉状になって液体銅中に混入し、溶けた酸素と容易に結合して一酸化炭素または二酸化炭素ガスとなって外部に放出されるものと考えられる。また、生松を使用した場合には、松脂の炭化による脱酸効果の他に、次で述べるフラックスとしての液体銅と大気との直接接触を防止する効果も期待できる。

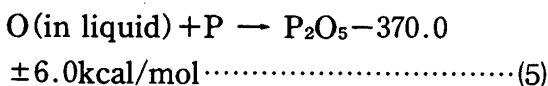
銅の溶解時にフラックスとしてホウ砂を添加し黒鉛棒で攪拌した試料(B)の酸素分析値は比較的に低い値を示したが、フラックスの役割は、これが溶解して液体銅の表面を覆って空気との接触を断つ効果を期待したものであるが、溶湯を激しく動かす作業が伴う場合には液体銅と大気が直接接触する機会が大きくなるので不適當と思われる。

IV-2 リン系脱酸材の脱酸効果

本実験で作製した試料のうち酸素分析値が最も低かった、リン化銅(I)添加と黒鉛棒による攪拌試料(E)では次式、



または主として



にしたがって脱酸されることになる。脱酸材として炭素を用いた他のどの試料よりも酸素分析値が低くなったのは式(1)および(2)で示し

た炭素化合物の生成エンタルピー値よりも式(3)または(4)で示したリン化合物の生成エンタルピー値¹⁵⁾はるかに大きいことから理解できる。

脱酸材としてリン化銅(I)が最も有効であり、酸素分析値が最も低い値になったにも関わらず、この試料(E)の硬さはTable 3で示したように、酸素分析値がこれよりも高い試料(A)および試料(B)の硬さよりも高い値を示した。この原因は次のような理由に基づくものと考えられる。まず銅-リン2元系平衡状態図をFig.4¹⁵⁾に示す。図から明らかなように銅中に3.5atomic%までのリンが α 固溶体として銅中に合金化する。リンがこの固溶限を越えるとリン化銅(I)が α -Cuの結晶粒界に析出することになる¹⁷⁾。リン化銅(I) (Cu_3P)は本来硬くて脆い性質があり、その結果、地金として測定される硬さが高いことになる。

このような理由によって、一般に酸素濃度

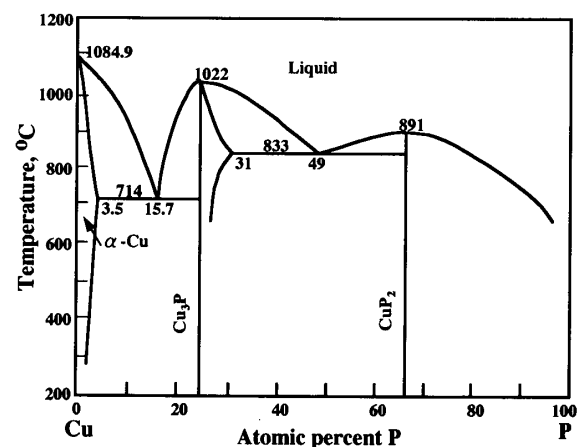


Fig.4 Equilibrium phase diagram of copper-phosphorus binary alloy system¹⁶⁾.

が未知の金属を溶解する際の脱酸材としてリン化銅を採用する場合には、その添加量を予測して厳密に決定する必要が出てくる。理想的には添加したリン成分がまず脱酸によって消費され、金属地金中のリン濃度が α 固溶限以下にすることが望ましい。例えば一般の市販タフピッチ銅ではリンによる脱酸後の地金中のリン濃度がその固溶限である3.5atomic%

以下となるようにリン添加量を調整する必要がある。銅および銅合金を溶解する際の脱酸用リン化銅の添加量は銅中に含有する酸素量によって異なるが一般にタフピッチ銅を使用する場合には約0.2%（リンとして約0.03%）とされている¹⁸⁾。

本研究では純銅を溶解する際に脱酸材として炭素系とリン系の材料を取り上げてきたが、これらのうち炭素系の脱酸材を使用する際には藁屑や生松などの炭化した無定形炭素が適当であるが、一般の金属に対して炭素の比重は小さく¹⁹⁾、溶湯表面に浮上しやすいので炭素成分を強制的に溶湯中に挿入する工夫が必要である。また、同じ炭素成分であっても黒鉛は結晶性が高く化学的に安定のため¹⁴⁾、脱酸効果を期待することができず、むしろ攪拌するだけの役割しか持たないで、この間の溶湯と大気との接触頻度を高める点で溶解酸素量を逆に高めることになるので注意する必要がある。

IV-3 溶存酸素量と硬さの関係

つぎに、炭素系の脱酸材を用いた場合の溶存酸素量と硬さの関係について簡単に考察する。ただし、リン化銅(I)脱酸材を用いた場合には酸素含有率が低いにも関わらず硬さが高くなった原因についてはすでに上で述べたように、その硬化機構が炭素系の場合と異なるのでここでは触れないことにする。

Fig.5は本実験で得られた炭素系脱酸材処理による銅鑄造材中の酸素含有率と硬さの関係を一括して図に示したものである。銅中の酸素量が約200ppmまでの硬さは酸素量の増加に伴って急激に上昇するが、酸素量がこの値を越えると硬さは緩慢な上昇を示す。Fig.3に示した銅-酸素二元系状態図から明らかなように、 α -Cu中への酸素の固溶限は僅少である。銅の原子半径が1.27 Åに対して酸素のそれは0.60 Åと小さく¹⁹⁾、酸素と銅は侵入型固溶体を作るものと考えられるが、これを実証した

報告はいまだ見受けられない。いずれにしてもこれら両原子半径差が大きいので固溶体中に大きな格子歪みを含むことになり、その結果、極微量の酸素固溶量によっても硬さが急激に上昇するものと判断される。一方、酸素含有率が200ppm以上での硬さの上昇率はFig.5で示されるように低下する。銅中の酸素含有率が固溶限を越えると酸化銅(I)となり、微粒子となって銅中に分散する。すなわちこの酸化銅(I)微粒子が分散強化機構に基づいて銅素地を強化することになるが²⁰⁾、含有酸素量が増大すると酸化銅(I)粒子は粗大化する傾向を示すので²¹⁾、分散強化機構による著しい銅素地の硬さの上昇が現れなかったものと考えられる。

純銅を溶解する際に、脱酸処理を種々変え

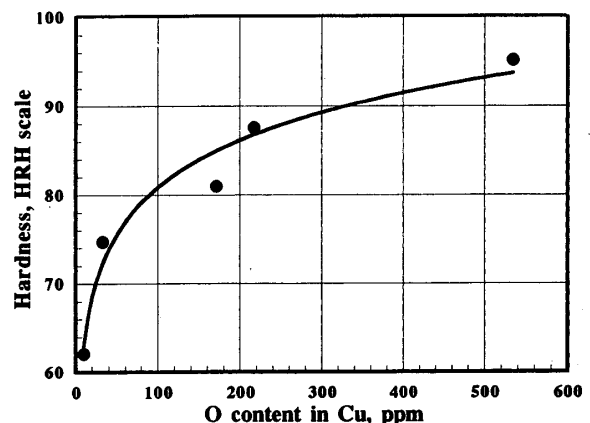


Fig.5 Relation between the hardness and the oxygen contents for the casted copper, deoxidized with various methods.

た地金中の酸素量がそれに対応して著しく変化し、また同時に硬さも大きく変化することが明らかとなった。このような酸素量、したがって硬さの異なる銅の板材に3種類の鋳を使って彫りの際の感じ方をまとめてTable 5に示したが、酸素含有率の高い試料、したがって硬い試料では鋳が入りにくく、またその研削面は艶のない荒れた状態となった。彫金の方面ではこの鋳による彫りの後に着色処理を施すのが一般に行われるので、このような彫りの表面状態によっても着色状態が微妙に変

化すると考えられる。

V. 結 言

金属工芸の方面で銅地金として用いられているタフピッチ銅を溶解し、脱酸材および方法を変えて調整した試料の酸素含有率と硬さの関係について検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1)炭素系の脱酸材とその処理方法は、生松による攪拌処理が最も効果的であり、酸素含有率は約0.01mass%と非常に低く、硬さも最も低い62.1 (HRH スケール) となった。これは生松の炭化による化学活性な無定形炭素成分が棒状で液体銅中に挿入されるため、溶解した酸素と炭素が結合する頻度が高くなる結果、脱酸効果が大きくなったものと判断される。

(2)同じ炭素成分でも黒鉛は化学的に安定なため脱酸効果は小さく、むしろ攪拌効果によって大気中からの酸素の溶解を増大させ、銅中の酸素含有率は0.53mass%と非常に高い値を

示し、それに対応して硬さも最も高い95.2 (HRHスケール) となった。

(3)リン系脱酸材としてリン化銅(I)を使用した場合には、酸素含有率が最も低い0.0075 mass%であったが、硬さは76.3(HR-H)と比較的に高い値となった。この原因は脱酸材として添加したリン化銅(I)中のリンが残存し銅と合金化したためと考えられる。

なお、脱酸材として炭素系よりもリン系を用いた方が脱酸効果が大きいのは熱力学的にも裏付けされる。

(4)銅中の酸素含有率が低い、したがって硬さが低い銅板を彫った場合には鑿の動きは滑らかであり、その表面も平滑かつ美麗であった。

最後に、本実験における銅試料中の酸素分析に御協力いただいた富山県工業技術センターの長柄毅一氏に深甚の謝意を表します。

また、本研究の一部は富山第一銀行財団からの奨学寄付金により行われました。ここに同財団に対しまして深甚の謝意を表します。

文献

- (1) 香取正彦, 井尾敏雄, 井伏圭介: 金工の伝統技法, 理工学社, (1988), p.3-3.
- (2) M. Hansen and K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGRAW-Hill Book Company, Inc., (1958), 604.
- (3) E. Heyn: Z. anorg. Chem., 39 (1904), 1-23.
- (4) D. Hanson, C. Marryat and G. Ford: J. Inst. Met., 30 (1923), 197-227.
- (5) F. L. Antisell: Trans. AIME., 64 (1921), 435.
- (6) R. P. Heuer: J. Am. Chem. Soc., 49 (1927), 2711-2720.
- (7) N. P. Allen and A. C. Street: J. Inst. Met., 51 (1933), 235.
- (8) F. N. Rhines and C. H. Mathewson: Trans. AIME., 111 (1934), 337-353.
- (9) A. Philips and E. N. Skinner: Trans. AIME., 143 (1941), 301-308.
- (10) W. A. Baker: Trans. AIME., 143 (1941), 301-308.
- (11) M. Clasing and F. Sauerwald: Z. anorg. Chem., 271 (1952), 81-87.
- (12) O. Kubaschewski and E. LL. Evans: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, (1958), 232.

- (13) 日本伸銅協会編：銅および銅合金の基礎と工業技術，日本伸銅協会，(1989)，37。
- (14) 大谷杉郎，大谷朝男：カーボンファイバー入門，オーム社，(1984)，24-31。
- (15) O. Kubaschewski and E. LL. Evans：Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, (1958), 266.
- (16) M. Hansen and K. Anderko：Constitution of Binary Alloys, McGRAW-Hill Book Company, Inc., (1958), 607-609.
- (17) 森永卓一，他：金属材料学，朝倉書店，(1972)，196。
- (18) 香取和男：工芸家のための金属ノート，アグネ技術センター，(1985)，104。
- (19) 日本金属学会編：金属データブック，丸善，(1984)，9。
- (20) 長谷川正義：噴射分散強化合金，日刊工業新聞社，(1981)，3-8。
- (21) 石田制一編：標準顕微鏡組織第4類(非鉄合金編)，山本科学工具研究社，(1981)，20。

The influence of dissolved oxygen on the hardness of the casted and the rolled pure copper plates for the metal arts and crafts.

Masaru YOKOTA and Naoko TAMURA

(Received May 12, 1998)

ABSTRACT

The influence of the dissolved oxygen on the hardness of the melted copper materials with various deoxidization treatments was discussed. The results obtained in this experiment are as follows;

The best deoxidization effect could be obtained at the treatment of stirring of melted copper with a raw pine tree. In this case, the oxygen content in the copper was very small of about 0.01mass%, and the hardness was the lowest. In spite of the same carbon element, chemically stable graphite did not have the deoxidization effect. In this case, oxygen content in the copper was enlarged by stirring the melted copper with the graphite rod in the air.

In the case of adoption of the copper (I) oxide as the deoxidizer, the oxygen content was very small. However, the hardness of the copper material was comparatively high. The reason why the deoxidization effect of the phosphorous system as the deoxidizer is larger than that of the carbon system could be confirmed thermochemically.

KEY WORDS

Metal arts and crafts, Casted pure copper, Roll worked pure copper, Dissolved oxygen, Deoxidizer, Hardness, Metal caving, Cold chisel